

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-208831

(43)Date of publication of application : 12.09.1991

(51)Int.Cl.

C03C 8/18
C03C 8/10
C09D 5/24
H01B 1/22
H05K 1/09

(21)Application number : 02-001253

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 08.01.1990

(72)Inventor : HAMADA KUNIIKO
TANI KOJI
KASATSUGU TORU

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain electrically conductive paste capable of preventing the lowering of bonding strength due to holding at a high temp. and not deteriorating solder wettability by dispersing a solid compsn. consisting of Cu powder and glass frit contg. CuO in an org. vehicle.

CONSTITUTION: A solid compsn. consisting of Cu powder whose particle size is preferably 0.3-1.5 μ m and glass frit contg. CuO is dispersed in an org. vehicle, e.g. prepd. by dissolving ethylcellulose in α -terpineol to obtain desired electrically conductive paste. The glass frit may be conventional PbO-B2O3 or PbO-SiO2-B2O3 glass frit and is preferably glass frit sinterable within the temp. range of 550-700°C. The solid compsn. in the electrically conductive paste preferably contains 90-98wt.% Cu powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-208831

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月12日

C 03 C 8/18
 8/10
 C 09 D 5/24
 H 01 B 1/22
 H 05 K 1/09

P Q W

A
A

6570-4G
 6570-4G
 8016-4J
 7244-5G
 8727-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 導電性ペースト

⑯ 特 願 平2-1253

⑰ 出 願 平2(1990)1月8日

⑱ 発 明 者 浜 田 邦 彦 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑱ 発 明 者 谷 広 次 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑱ 発 明 者 笠 次 徹 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑲ 出 願 人 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神2丁目26番10号

⑳ 代 理 人 弁理士 筒井 秀隆

明 細 書

1. 発明の名称

導電性ペースト

2. 特許請求の範囲

(1) 銅粉末と、CuOを含むガラスフリットとからなる固形成分を、有機ビヒクル中に分散してなることを特徴とする導電性ペースト。

(2) 上記固形成分は、銅粉末が90～98重量%、CuOを含むガラスフリットが2～10重量%からなることを特徴とする請求項(1)に記載の導電性ペースト。

(3) 上記CuOを含むガラスフリットは、ガラスフリット中のCuOが5～20重量%含有していることを特徴とする請求項(1)または(2)に記載の導電性ペースト。

(4) 上記CuOを含むガラスフリットは、PbOを含み、ガラスフリット中のPbOが60重量%以上含有していることを特徴とする請求項(1)ないし(3)のいずれかに記載の導電性ペースト。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電極や配線パターン等の厚膜導体形成材料として用いられる導電性ペーストに関するものである。

(従来の技術)

従来、厚膜導体の形成材料として銀ペースト、銀-パラジウムペースト、金ペーストなどが用いられているが、これらのペーストは高価なため、コストアップになるという問題がある。

これに対して、卑金属の銅を主成分とする銅ペーストが用いられるようになってきた。特に銅ペーストは銀ペーストに比べて導電性、耐半田溶解性、耐マイグレーション性の点で優れているため、セラミックコンデンサの電極や回路基板の配線パターン等に好適である。

銅ペーストは銅粉末とガラスフリットとを有機ビヒクル中に分散させたものであり、有機ビヒクルは焼成前のバインダとして機能し、ガラスフリットは焼成によって融解し、基板表面と銅粉末との接着剤として機能する。ガラスフリットは、窒

素を主体とする不活性雰囲気中で焼付けされるため、 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系、 $PbO-SiO_2-B_2O_3$ 系、 $PbO-SiO_2-ZnO$ 系、 $PbO-SiO_2$ 系、 $ZnO-B_2O_3$ 系などのガラスフリットが使用される。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、この種の銅ペーストを用いて低酸素濃度の不活性雰囲気中で焼付けすると、高温中に保持した場合に焼付けた銅電極と基板との接着強度が低下するという問題があった。

第3図は銅電極の熱劣化強度を示す。この銅電極は、銅粉末93重量%、 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系ガラスフリット(PbO :70重量%、 B_2O_3 :20重量%、 ZnO :7重量%、 SiO_2 :3重量%)7重量%を、メチルセルロースを α -テレピンオールで溶解した有機ビヒクル中に分散して得た銅ペーストを、アルミナ基板の上に印刷、塗布し、これを600℃で10ppm、10ppmの O_2 を含んだ N_2 雰囲気中で焼成したものである。そして、この銅電極にリード線を半田付けした後、150℃で24時間保持したものと96時間保持したものについて、銅電極の接着

度を測定した。接着強度は、リード線を基板に対して垂直方向に引っ張った時に銅電極が基板から剝離するまでの最大荷重の値を示したものであり、半田付け面積は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ とした。

図から明らかなように、100ppmで焼成すると、150℃で保持中の強度低下は小さいのに対し、10ppmで焼成すると、初期の強度は100ppmとほぼ等しいものの、150℃で24時間保持すると強度が著しく低下している。

第4図は焼成雰囲気中の O_2 濃度と、150℃で24時間保持した後の銅電極の接着強度および半田ぬれ性との関係を示す。ここで、半田ぬれ性は、第5図のように厚み0.6mm、幅12mm、高さ30mmの大きさのアルミナ基板の片面に上記銅ペーストによって銅電極を形成し、これを230℃の半田中に垂直に浸漬し、5秒後の浮力を測定したものである。このような測定方法としたのは、半田が銅電極に強く付着していると、浮力が小さくなるので、浮力によって半田ぬれ性を測定できることによる。

第4図によると、焼成時の O_2 濃度が高い方が

強度は向上するが、その反面、半田ぬれ性は劣化していることが分かる。これは、 O_2 濃度が高いと銅電極の表面が酸化されやすく、半田ぬれ性が劣化するからである。

このように、焼成時の O_2 濃度は、強度の点から比較すると高濃度の方がよいが、半田ぬれ性の点からみると低濃度の方がよいという相反する現象となり、 O_2 濃度を如何に調整しても強度と半田ぬれ性の双方の条件を同時に満足することは困難であった。

そこで、本発明の目的は、高温保持による接着強度の低下を防止でき、かつ半田ぬれ性を劣化させない導電性ペーストを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、第1の発明は、銅粉末と、 CuO を含むガラスフリットとからなる固形成分を、有機ビヒクル中に分散してなることを特徴とする。

第2の発明は、第1の発明において、上記固形成分は、銅粉末が90~98重量%、 CuO を含むガ

ラスフリットが2~10重量%からなることを特徴とする。

また、第3の発明は、第1または第2の発明において、上記 CuO を含むガラスフリットは、ガラスフリット中の CuO が5~20重量%含有していることを特徴とする。

さらに、第4の発明は、第1ないし第3の発明において、上記 CuO を含むガラスフリットは、 PbO を含み、ガラスフリット中の PbO が60重量%以上含有していることを特徴とする。

〔作用〕

CuO を含んだガラスフリットを用いて銅ペーストを作り、この銅ペーストを基板に焼付けた場合、 CuO の酸素成分が銅電極と結合して接着強度の高い電極を形成することが可能となる。そのため、焼成雰囲気中の O_2 濃度は例えば10ppm程度の低濃度でよく、銅の表面酸化が抑制され、半田ぬれ性を劣化させない。したがって、高温保持による強度低下と半田ぬれ性の劣化という相反する現象を同時に解決できる。

なお、銅粉末としては、粒径 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のものが望ましい。また、ガラスフリットとしては、従来と同様に $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ 系、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系などがあり、 $550 \sim 700$ °C の温度範囲で焼成できるものが望ましい。有機ビヒクルは、エチルセルロース、メチルセルロース、飽和脂肪酸変性アルキッド樹脂等を α -テレピンオール、ブチルカルビトール、テレピン油等で溶解したものが用いられる。

導電性ペースト中の固形成分は、銅粉末を90～98重量%含有しているものが望ましい。その理由は、銅粉末の含有量が90重量%未満では導電率が低下し、逆に98重量%を超えるとガラスフリットが少なくなり、接着強度が低下するからである。したがって、CuOを含むガラスフリットは2～10重量%の範囲に選定される。

ガラスフリット中のCuO含有量は5～20重量%の範囲とするのがよい。それは、CuO含有量を5重量%未満とすると、高温保持による接着強

さ基板の上に印刷、塗布し、600 °C で10ppm のO₂を含んだN₂雰囲気中で焼成することにより、銅電極を形成した。接着強度は、銅電極にリード線を半田付けし、150 °C で24時間保持した後、リード線を基板に対して垂直方向に引っ張った時に銅電極が剥離するまでの最大値を測定した。なお、半田付け面積は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ とした。また、半田めれ性は第5図と同様の方法で測定した。

第1図から明らかなように、CuOを含まないガラスフリットを使用した銅電極は、半田めれ性は優れているが、接着強度は非常に低い。これに対し、CuOを7重量%含むガラスフリットを使用した場合には、CuOを含まない場合に比べて半田めれ性はほぼ同等であるが、強度は約2倍となった。CuOを14重量%含むガラスフリットを使用すると、強度は更に向上するが、半田めれ性はやや劣化する。なお、CuO添加量が5%未満では、強度が急激に低くなるので、CuOの効果が発となくなり、CuO添加量が20重量%を超えると、CuOを14重量%含む場合に比べて強度の上昇は殆どなく、半田

度の低下を防止する効果が低くなり、逆に20重量%を超えると、強度向上が望めなくなるとともに半田めれ性が劣化するからである。

また、上記ガラスフリット中にPbOが60重量%以上含有しているものが好ましい。これは、PbOが60重量%以上含まれていると、軟化温度が低下し、焼付け時に流動性があり、 $550 \sim 700$ °C程度の低温で焼付可能となるからである。

(実施例)

第1図は本考案にかかる銅ペーストのガラスフリット中のCuO量と、銅電極の接着強度および半田めれ性との関係を示す。ここで銅ペーストは、銅粉末93重量%、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系ガラスフリット7重量%を、メチルセルロースを α -テレピンオールで溶解した有機ビヒクル中に分散したものであり、特にガラスフリット全量に対してCuOを5～20重量%の範囲で添加した。したがって、ガラスフリットのうち、残部(PbO:70重量%、 B_2O_3 :20重量%、ZnO:7重量%、 SiO_2 :3重量%)は80～95重量%である。この銅ペーストをアルミ

めれ性は劣化した。したがって、ガラスフリット中のCuO量は5～20重量%とするのが最適である。

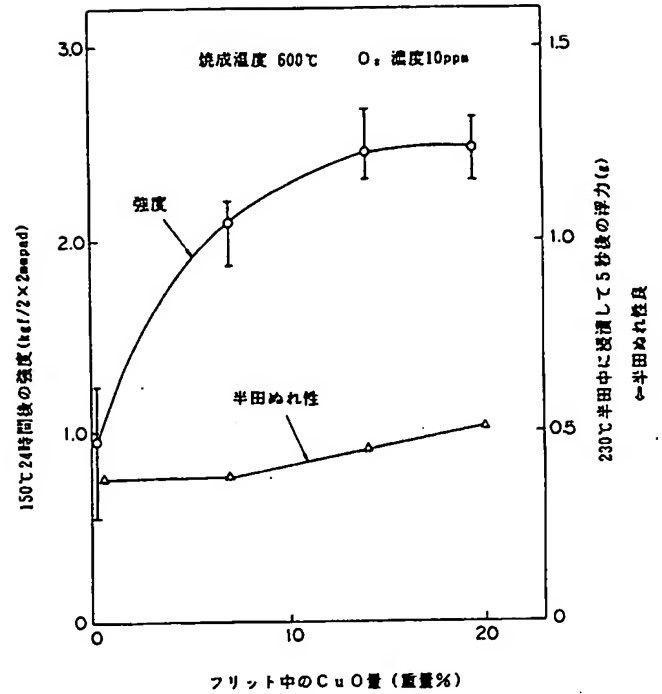
なお、参考までにガラスフリット中に Na_2O 、 CaO 、 ZrO_2 、 HfO_2 等の添加を行ったが、CuOに比べて半田めれ性および接着強度を向上させることは出来なかった。

第2図は第1図と同様の組成および製法で形成した銅電極を150 °Cの高温中に保持した場合の熱劣化強度の変化を示す。図から明らかなように、CuO無添加のガラスフリットを使用した場合には、150 °Cで24時間保持すると強度が約1/2に低下したのに対し、CuOを7重量%添加すると、強度の低下をかなり抑制でき、さらにCuOを14重量%添加すると、150 °Cで96時間保持しても強度が殆ど低下しなかった。

なお、上記実施例では $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系ガラスフリットに対してCuOを添加した場合について説明したが、他系のガラスフリットに対してもCuOを添加すると、効果がみとめられた。

(発明の効果)

第1図



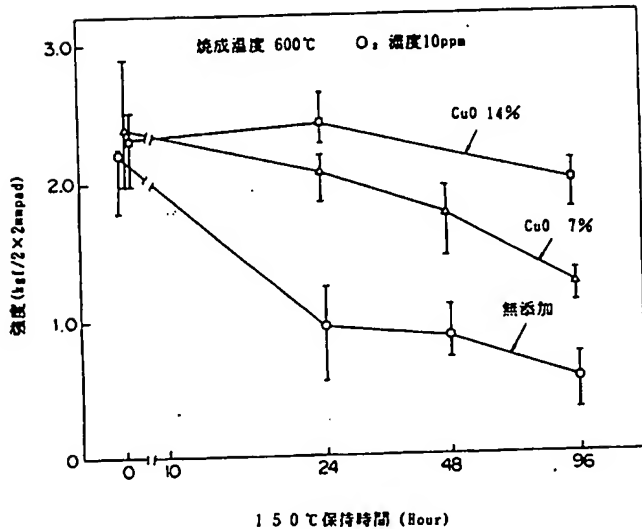
以上の説明で明らかなように、本発明によれば導電性ペースト中のガラスフリットにCuOを添加したので、高温保持による強度低下の防止と、半田めれ性の劣化という相反する条件を同時に満足することができる。そのため、半田付け時における熱劣化や使用時の発熱等による熱劣化を防止でき、信頼性の高い電子部品を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

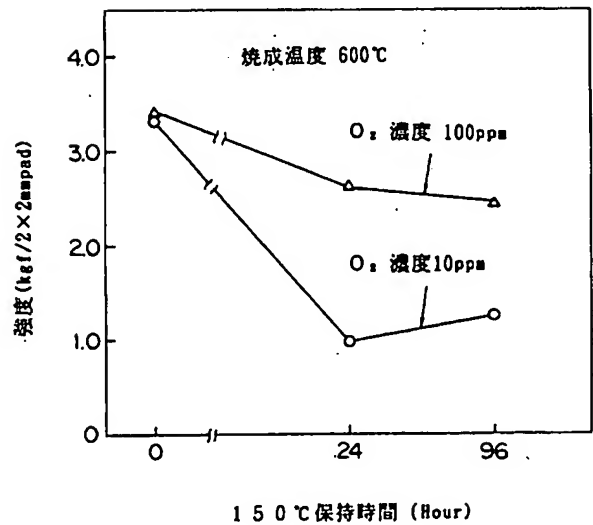
第1図は本発明にかかるガラスフリット中のCuO量と銅電極の接着強度および半田めれ性との関係を示す図、第2図は本発明にかかる導電性ペーストを使用した銅電極の150℃保持時間と接着強度との関係を示す図、第3図は従来の銅ペーストを使用した銅電極の熱劣化強度を示す図、第4図は従来の銅電極の焼成雰囲気中のO₂濃度と接着強度および半田めれ性との関係を示す図、第5図は半田めれ性を測定するための方法を示す図である。

特許出願人 株式会社 村田製作所
代理人 弁理士 筒井 秀隆

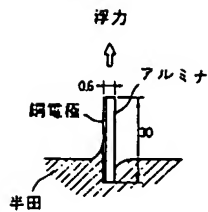
第2図



第3図



第 5 図



第 4 図

